

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011136454 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1997-114378/199711

XRAM Acc No: C97-036728

XRFX Acc No: N97-094581

Pneumatic radial tyre with improved durability and economy - comprises belt and carcass layers contg. parallel steel cords coated with rubber cement contg. phenol cpd.

Patent Assignee: YOKOHAMA RUBBER CO LTD (YOKO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9002015	A	19970107	JP 95159430	A	19950626	199711 B

Priority Applications (No Type Date): JP 95159430 A 19950626

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 9002015	A	9	B60C-009/00	

Abstract (Basic): JP 9002015 A

A pneumatic radial tyre with belt layer and/or carcass layer having substantially-parallel steel cords coated with rubber cement made up of a rubber composite contg. phenol, methylene donator, and organic acid cobalt salt.

The steel cord is made by twisting one or more wires of high-carbon steel, min. 0.7 % carbon content, 0.1-0.6 mm dia., and min. 280 kg/mm<sup>2</sup>, which are plated with copper and zinc at ratio 6:4-7:3.

USE - Used to improve durability and economy of pneumatic radial tyres with the belt layer and/or carcass layer using steel cords.

ADVANTAGE - This tyre is economical and has excellent durability.

Dwg.1/3

Title Terms: PNEUMATIC; RADIAL; TYRE; IMPROVE; DURABLE; ECONOMY; COMPRISE;

BELT; CARCASS; LAYER; CONTAIN; PARALLEL; STEEL; CORD; COATING;

RUBBER;

CEMENT; CONTAIN; PHENOL; COMPOUND

Derwent Class: A95; E19; M13; Q11

International Patent Class (Main): B60C-009/00

International Patent Class (Additional): B29D-030/06; B60C-001/00;

D07B-001/16

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A08-M01B; A08-M01C; A08-R05; A12-T01; E05-L02B;

M13-H05

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* A427 C710 C810 M411 M782 M903 M904 Q130 Q453 Q465 Q469 R038 R043  
R07934-M

\*02\* A427 A940 A960 A970 C710 C730 M411 M417 M782 M903 M904 Q130 Q453  
Q465 Q469 R038 R043 R19539-M

\*03\* G021 G221 H4 H401 H441 H8 M280 M320 M414 M510 M520 M531 M540 M782  
M903 M904 M910 Q130 Q453 Q465 Q469 R038 R043 R01110-M

\*04\* G010 G100 H4 H401 H441 H8 M280 M320 M414 M510 M520 M531 M540 M782  
M903 M904 M910 Q130 Q453 Q465 Q469 R038 R043 R00868-M

\*05\* G012 G100 H4 H402 H442 H8 M280 M320 M414 M510 M520 M531 M540 M782  
M903 M904 M910 Q130 Q453 Q465 Q469 R038 R043 R00851-M

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* 018; H0124-R

\*002\* 018; ND01; B9999 B5287 B5276; Q9999 Q9256-R Q9212; K9892

\*003\* 018; G3189 D00 Fe 8B Tr; A999 A419; S9999 S1672; A999 A759; N9999  
N7250; N9999 N7103-R N7034 N7023

\*004\* 018; D01 D61-R F35-R Co 8B Tr; A999 A033

<02>

\*001\* 018; R00868 G1105 G1092 D01 D19 D18 D31 D50 D76 D86 F31 F30; A999  
A033; A999 A782; P0226 P0282-R D01 D18 F30; H0011-R

Derwent Registry Numbers: 0851-U; 0868-U; 1110-U

Specific Compound Numbers: R07934-M; R19539-M; R01110-M; R00868-M; R00851-M

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-2015

(43) 公開日 平成9年(1997)1月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 6 0 C 9/00		7504-3B	B 6 0 C 9/00	J
B 2 9 D 30/06		9349-4F	B 2 9 D 30/06	
B 6 0 C 1/00		7504-3B	B 6 0 C 1/00	C
D 0 7 B 1/16			D 0 7 B 1/16	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-159430

(22) 出願日 平成7年(1995)6月26日

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 高橋 修二

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72) 発明者 梁取 和人

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

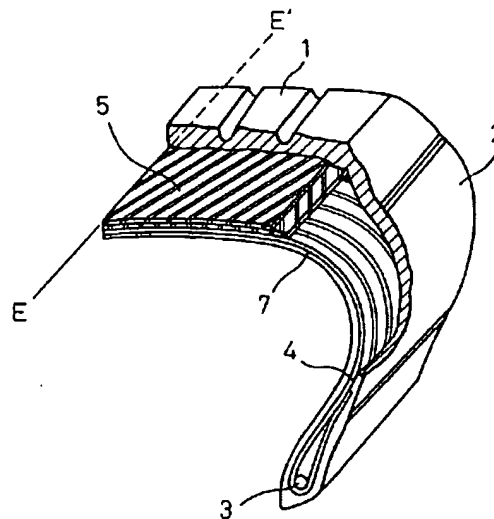
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外2名)

(54) 【発明の名称】 空気入りラジアルタイヤ

(57) 【要約】

【目的】 スチールコードをベルト層及び／又はカーカス層に用いた空気入りラジアルタイヤに於いて、耐久性及び経済性に優れた空気入りラジアルタイヤを提供する。

【構成】 1本又は複数本のスチールワイヤから構成されるスチールコード表面に、フェノール系化合物、メチレン供与体及び有機酸コバロト塩を含むゴム組成物からなるゴムセメントを被覆してなるスチールコードが、ゴムマトリックス中に複数本実質的に平行に埋設されたベルト層及び／又はカーカス層を有する空気入りラジアルタイヤ。



- 1 …トレッド部
- 2 …サイド部
- 3 …ビード
- 4 …カーカス補強層
- 5 …ベルト補強層

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1本又は複数本のスチールワイヤから構成されるスチールコード表面に、フェノール系化合物、メチレン供与体及び有機酸コバルト塩を含むゴム組成物からなるゴムセメントを被覆してなるスチールコードが、ゴムマトリックス中に複数本実質的に平行に埋設されたベルト層及び／又はカーカス層を有する空気入りラジアルタイヤ。

【請求項2】 前記ゴムセメントの粘度が10～10000PSである請求項1に記載の空気入りラジアルタイヤ。

【請求項3】 前記スチールコード表面に被覆されたゴムセメント被膜の厚さが50～500 $\mu$ mの被膜である請求項1又は2に記載の空気入りラジアルタイヤ。

【請求項4】 前記ゴム組成物が、ゴム100重量部に対して、 $m$ -クレゾールとアルデヒド類との縮合物である $m$ -クレゾール樹脂0.5～5重量部、ヘキサメチロールメラミン系化合物1～5重量部及び有機酸コバルト塩（コバルト元素として）0.05～0.8重量部を含む請求項1～3のいずれか1項に記載の空気入りラジアルタイヤ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、スチールコードをベルト層及び／又はカーカス層に用いた空気入りラジアルタイヤに関し、更に詳しくは、耐久性及び経済性に優れた空気入りラジアルタイヤに関する。

## 【0002】

【従来の技術】空気入りラジアルタイヤは、空気入りバイアスタイヤに比較し、操縦安定性、低転がり抵抗性、耐摩耗性等に優れているため、幅広く用いられている。かかる空気入りラジアルタイヤのベルト層やカーカス層には、その強度や剛性の点からスチールコードが多く用いられている。スチールコードは繊維コードに比較し、単位断面積当たりの引張強度や引張弾性率が高いため、タイヤの操縦安定性、低転がり抵抗性、耐摩耗性などを改良できるという利点がある。

【0003】しかしながら、スチールコードは、一般にゴムとの接着性に乏しいという問題があり、また水分によって容易に腐食し、更にゴムとの接着劣化や疲労性の低下などを生じやすいという問題がある。このような問題に対して、接着性の向上の観点からは、スチールワイヤにプラス等のメッキを施し、ゴムとの接着性を高めるとともに、スチールコードを埋設するゴムマトリックスに接着性を促進する接着助剤が添加されている。一方、水分によるスチールコードの腐食に対しては、スチールワイヤを複数本燃り合わせるに際して、特殊な型付けを行うオープン構造や平行燃り構造を用いてスチールコードの燃り合わせの空隙部にゴムを浸透しやすくし、空隙部に露出したスチールコード表面をゴムで覆うことで外

傷等による水の浸入によるスチールコードの腐食を抑制する方法が行われている。

【0004】しかしながら、前記したスチールコードとゴムとの接着性改良の第一の方法では、スチールコード表面とゴムとの極薄い界面で形成される接着層に対してスチールコードが埋設される多量のゴムマトリックス全体に高価な接着助剤を添加しなければならず、これは、極めて不経済なことである。また、前記したスチールコードの腐食に対する対策には、特殊な燃りコード構造を用いなければならないという煩雑さや、燃りコード全長にわたってコード空隙内にゴムが十分に浸透しなければならず、また空隙部に露出したスチールコード表面がゴムで覆われるように厳密な管理をしなければならないという問題がある。特に、ゴム浸透性が良好なオープン構造のスチールコード等を用いる場合には、スチールコードをゴムに埋設する圧延工程などでスチールコードに加えられる張力が高いと、コードが伸張されてコードがすぼみ、クローズ構造になりゴムが浸透しにくくなり、空隙部のスチールコード表面がゴムで覆われにくくなるという問題がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、前述の従来のスチールコードとゴムとの接着性の向上及び水の浸入によるスチールコードの腐食防止技術の問題点を排除し、スチールコードをベルト層及び／又はカーカス層に用いた空気入りラジアルタイヤに於いて、耐久性及び経済性に優れた空気入りラジアルタイヤを提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、1本又は複数本のスチールワイヤから構成されるスチールコード表面に、フェノール系化合物、メチレン供与体及び有機酸コバルト塩を含むゴム組成物からなるゴムセメントを被覆してなるスチールコードが、ゴムマトリックス中に複数本実質的に平行に埋設されたベルト層及び／又はカーカス層を有する空気入りラジアルタイヤが提供される。

【0007】ここで用いられるスチールコードは、通常タイヤ用に用いられる炭素含有量が0.7%以上の高炭素鋼からなる直径が0.1～0.6mmで、引張強度が280kg/mm<sup>2</sup>以上のメッキワイヤを1本乃至複数本燃り合わせたものである。本発明においても、メッキはゴムとの接着性を確保するために必要であり、メッキ組成としては、銅と亜鉛が6/4乃至7/3の合金比（重量比）からなるブラスメッキが通常用いられるが、これにニッケルやコバルトを加えた三元合金メッキや、亜鉛メッキ、銅と錫の合金であるブロンズメッキ等も用いることができるが、ブラスメッキの使用がゴムとの接着性の観点でより好ましい。

【0008】また、本発明に使用するスチールコードと

してはスチールワイヤ1本から構成される単線コードや複数本撚り合わせた撚りコードを用いることが可能である。撚りコードの場合、通常の $1 \times n$ 、 $n \times m$ 、 $n + m$ 、または $1 + n + m$ 等（ $1$ 、 $m$ 、 $n$ ：1以上の整数）の撚り構造が用いられる。また、これらの構造で特殊な型付けを施し、ゴム浸透性の良好なコードを用いることもできる。例えばゴム浸透の良好な所謂オープン構造を持つスチールコードにおいても、コード全長にわたって、コード撚り合わせ中心部の空隙にゴムマトリックスを完全に充填することや、空隙部に露出したスチールコード表面をゴムで完全に覆うことは難しいが、本発明に係るゴムセメントを用いればその空隙部に露出したスチールワイヤの表面を完全にゴムで被覆することができる。

【0009】このように、本発明によれば、1本又は複数本のスチールワイヤを撚り合わせてなるスチールコードの表面を、フェノール系化合物、メチレン供与体及び有機酸コバルト塩を含むゴム組成物からなるゴムセメントを用いて、被膜し、スチールコードをゴムマトリックスに埋設することが必要である。ここで、フェノール系化合物、メチレン供与体及び有機酸コバルト塩を含むゴム組成物を用いるのは、スチールコードとゴムとを強固に接着させるためと、ゴム組成物の硬度及び破断物性を改良するためである。特に、フェノール系化合物とメチレン供与体は、ゴムの加硫中に反応し、ゴムの補強性を高めるという効果とスチールコードとの接着性を高めるという効果がある。また、有機酸コバルト塩は特に初期接着性向上を促進する効果がある。また、かかるゴム組成物からなるゴムセメントを用いるのは、スチールコードの表面に必要な最小限の接着性ゴムを付与するため、かつ特殊な構造のスチールコードを用いることなく、スチールコード撚り合わせ中心の空隙部に容易にゴムを浸透させるためである。

【0010】本発明において使用するフェノール系化合物、メチレン供与体及び有機酸コバルト塩を含むゴム組成物は、メッキスチールコードとゴムとの接着性を高めるために用いられるものであり、フェノール系化合物としては、例えばレゾルシン、 $\beta$ -ナフトール、レゾルシンとアルデヒド類との縮合物（レゾルシン樹脂）、 $m$ -クレゾールとアルデヒド類との縮合物（ $m$ -クレゾール樹脂）、フェノールとアルデヒド類との縮合物（フェノール樹脂）、その他フェノール性有機化合物とアルデヒド類との縮合物があげられ、任意の市販のものを用いることができる。レゾルシン樹脂としては、例えばインドスベック社製のペナコライト（商標）樹脂B-18-S、B-20、住友化学工業（株）製スミカノール（商標）600、ユニロイヤル社製R-6、スケネクタディー化学社製SRF1501、アッシュランド化学社製Aroflene（商標）7209等があげられる。また、 $m$ -クレゾール樹脂として、住友化学工業（株）製スミ

カノール（商標）610等があげられる。

【0011】前記メチレン供与体としては、例えばヘキサメチレンテトラミン、ヘキサメトキシメチロールメラミン及びそれらの誘導体、アザーディオキサービスクロオクタン、パラホルムアルデヒド等があり、市販のものを使用することができる。例えば、市販品としてはバイエル社製Cohedur（商標）A、アメリカンサイアナミッド社製サイレッツ（商標）966、964、住友化学工業（株）製スミカノール（商標）507、ユニロイヤル社製M-3等があげられる。

【0012】本発明に用いる有機酸コバルト塩としては、例えばナフテン酸コバルト、ステアリン酸コバルト、オクチル酸コバルト、オレイン酸コバルト、または有機ホウ酸コバルト錯体があげられる。

【0013】本発明において、上記ゴム組成物をゴムセメントとして用いるのは、以下の理由による。スチールコード表面に単に上記ゴム組成物を被覆するには、チューバーとダイスを用いてスチールコード1本毎に被覆する方法が考えられる。しかしながら、このような方法ではゴム組成物の流動性が乏しいために、スチールコード表面には被覆できても、コードの撚り合わせ中心部での空隙部を上記ゴムで充填することが困難であり、その結果として、空隙部に露出したスチールコードの表面をゴムで覆うことが難しくなる。これに対し、本発明では、上記ゴム組成物を適当な有機溶剤に溶解したゴムセメントにして流動性を付与するので、スチールコード表面への被覆とスチールコード撚り合わせ中心の空隙部への上記ゴム組成物の充填や空隙部で露出したスチールコード表面へのゴムの被覆が初めて可能となる。

【0014】前記ゴムセメントの製造は、上記各配合成分と、ゴム、硫黄、加硫促進剤、老化防止剤、カーボンブラック等の補強性充填剤とを予め混合したゴム組成物をトルエン等の有機溶媒に溶解して製造する方法、またはこれらの配合剤類をトルエン等の有機溶剤中で混合攪拌溶解を連続的に行う等の方法を用いることができる。また、スチールコードの表面に上記ゴム組成物の被膜を形成する方法として、ゴムセメントに浸したり、ゴムセメントをスプレーにて塗布したり、ハケ等で塗布したりする等の方法がある。例えば、浸漬方法の場合には、スチールコードを1本又は複数本平行に引きそろえながら連続的に前記ゴム組成物からなるゴムセメントに浸漬、引き取りを行い、空気、熱風等を吹きつけて溶媒を除去することによって被膜を形成することが可能である。

【0015】前記のように被覆されたスチールコードは連続的に未加硫のゴムマトリックス中に埋設する圧延加工に付されるか、またはより連続的にタイヤ成形機上でスチールコードにゴムセメントを被覆しながら、未加硫ゴムマトリックス中に埋設することができる。

【0016】本発明に従って表面に前記ゴム組成物の被膜を形成したスチールコードを埋設するゴムマトリック

スは、その配合を特に規定するものではなく、従来から一般に使われている任意のゴムとするとできる。ただ、経済性の観点から、上記ゴム組成物に配合されたフェノール系化合物、メチレン供与体及び有機酸コバルト塩を除去した残りのゴムマトリックスを用いるのが好ましい。

【0017】本発明において用いられるゴムセメントは、粘度が10～10000PS（温度25℃）であるのが好ましい。ゴムセメントの粘度が10PS未満の場合には、ゴムセメントを用いてスチールコード表面に形成される被膜が薄いためにゴムマトリックスとの接着を十分に確保できないおそれがあり、また、スチールコードの撚り合わせ中心部に露出したスチールコード表面へのゴムの被膜厚みも薄くなりやすいためスチールコードの腐食抵抗性が低下するおそれがあるので好ましくない。

【0018】一方、ゴムセメントの粘度が10000PSを超えると、スチールコードの表面に厚い被膜の形成が可能のためゴムマトリックスとの良好な接着が得られるが粘度が高すぎてスチールコードの撚り合わせ中心部の空隙部へのゴムセメントの浸入性が低下し、タイヤの外傷による水の浸入によるスチールコードの腐食抑制性が低下してくるおそれがある。このゴムセメントの粘度は、固形分を有機溶剤の使用量によって調整することができ、上記ゴム組成物100重量部に対して、好ましくは有機溶剤70～900重量部を用いて溶解することにより調整される。かかる有機溶剤としては特に限定はないが、例えばトルエンなどを用いることができる。

【0019】本発明に従って、スチールコードの表面に形成される被膜の厚さには特に限定はないが、50～500μmの被膜厚にするのがより好適である。被膜厚が50μm未満ではゴムマトリックスとの接着が低下するおそれがあり、逆に500μmを超えても接着力のそれ以上の改善が得られず経済的でない。また、被膜厚さは、上記のセメントの粘度で調整可能であるが、セメントにスチールコードを浸漬した後、所定直径のダイス等を通して調整することもできる。

【0020】本発明において、スチールコードの表面を被覆するフェノール系化合物、メチレン供与体及び有機酸コバルト塩を含むゴム組成物は、ゴム100重量部に対して、m-クレゾールとアルデヒド類との縮合物であるm-クレゾール樹脂のようなフェノール系化合物0.5～5重量部と、ヘキサメチロールメラミン系化合物などのようなメチレン供与体1～6重量部及び有機酸コバルト塩0.05～0.8重量部を（コバルト元素として）含むゴム組成物を用いるのが好ましい。その他、イオウ等の加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、オイル等を適宜配合されるが特に限定されるものではない。

【0021】ここで、フェノール系化合物の量が0.5重量部未満の場合には、スチールコードとの接着性が充

分得られないおそれがあり、更にゴム組成物の硬度向上が得られない場合があるために、剛性の高いスチールコード表面と該ゴム組成物との界面に動的な歪みが増えられた場合に応力集中しやすくなりタイヤの耐久性が低下するおそれがある。一方、フェノール系化合物の量が5重量部を超えると該ゴム組成物の破断物性の低下と発熱性が高くなるため、タイヤの耐久性が低下するおそれがある。メチレン供与体も同様に、その配合量が1重量部未満の場合、接着性が充分得られないおそれがあり、ゴム組成物の硬度向上が得られにくくなるおそれがある。逆にメチレン供与体の配合量が7重量部を超えると該ゴム組成物の破断物性が低下するおそれがある。また、有機酸コバルト塩の配合量がコバルト元素として0.05重量部未満の場合には、初期接着性が不十分になるおそれがあり、逆に0.8重量部を超えると特に吸湿時の接着力の低下が起こりやすくなる。

#### 【0022】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものではないことはいうまでもない。ここで図1は、本発明の空気入りラジアルタイヤの一例の斜視断面図である。図1において、1はトレッド部、2はサイド部、3はビード、4はカーカス補強層、5はベルト補強層を示す。図2は、本発明の具体例の空気入りラジアルタイヤのベルト部の拡大図である。図3は、従来の典型例の空気入りラジアルタイヤのベルト部の拡大図である。図2中、aはスチールコードであり、bはその撚り合わせ中心部とスチールコード表面を覆う本発明のゴム組成物であり、cは被覆スチールコードが埋設されたゴムマトリックスである。図3中、dはスチールコードであり、eはスチールコードが埋設されたゴムマトリックスである。

#### 【0023】実施例1

表Iに示すm-クレゾール樹脂、ヘキサメチレンメチロール系化合物及び有機酸コバルト塩を含むゴム組成物Aをトルエンに溶解したゴムセメントを製造した。トルエン量を変えることで、ゴムセメントの粘度を変えた。また、比較例として表IIに示すフェノール系化合物、メチレン供与体及び有機酸コバルト塩を含まないゴム組成物を用いて、ゴムセメントを製造した。これらのゴムセメントに1×5（0.25）のクローズドタイプのプラスメッキスチールコードを浸漬し直ちに引き取り、50℃の温風をあてて溶剤を揮発させた。

【0024】このようにして得られたゴム被覆スチールコードを、表IIに示す接着助剤を配合していないゴムマトリックスに埋設して加硫後、接着試験を実施した。また、従来の典型的な標準例及び比較として、セメント処理を施さないプラスメッキスチールコードを表I及び表IIに示すゴムマトリックスにそのまま埋設し加硫後、接着試験を行った。また、該ゴム被覆スチールコードを表IIに示すゴムマトリックスに埋設加硫した後、ゴムマト

リックスからスチールコードを採取し、該スチールコードの撚りをほぐして、撚りコードの撚り合わせ中心の空隙部でのスチールコード表面のゴム被覆率を目視で測定した。同様に従来の標準例及び比較例として、セメント処理を施さないプラスメッキスチールコードのゴム埋設加硫後の、撚りコードの撚り合わせ中心の空隙部でのゴ

ムの被覆率を測定した。尚、接着試験はASTM: D 2229に準拠した引き抜き試験法により行った。結果を表IIIに示す。

【0025】

【表1】

表I

配合(重量部)	ゴム組成物A
天然ゴム(RSS#1)	100
HAF カーボンブラック	60
酸化亜鉛	10
老化防止剤(フェニレンジアミン系)	1
有機酸コバルト塩 <sup>*1</sup>	3
硫黄	6
加硫促進剤 <sup>*2</sup>	0.7
メタクレゾール樹脂 <sup>*3</sup>	1
ヘキサメトキシメチロールメラミン <sup>*4</sup>	4
ペンタメチルエーテルの部分縮合物	

- \*1 ナフテン酸コバルト(コバルト含量10重量%)、  
 \*2 N,N'-ジシクロヘキシルベンゾチアゾールスルフェンアミド、  
 \*3 スミカノール610(住友化学工業(株)製)  
 \*4 スミカノール507(住友化学工業(株)製、  
 ヘキサメトキシメチロールメラミンペンタメチルエーテルの部分縮合物を50重量%含有)

【0026】

【表2】

表II

配合(重量部)	ゴム組成物B
天然ゴム(RSS#1)	100
HAF カーボンブラック	60
酸化亜鉛	10
老化防止剤(フェニレンジアミン系)	1
硫黄	6
加硫促進剤 <sup>*</sup>	0.7

\*: 表Iの脚注参照

【0027】

【表3】

表III

例 No.	1 <sup>*1</sup>	2 <sup>*1</sup>	3 <sup>*1</sup>	4 <sup>*1</sup>	5 <sup>*1</sup>	6 <sup>*2</sup>	7 <sup>*3</sup>	8 <sup>*3</sup>
被覆ゴム組成物	A	A	A	A	A	B	無し	無し
セメント粘度(PS)	8	20	300	6000	12000	300	—	—
接着試験用ゴム組成物	B	B	B	B	B	B	A	B
初期接着力(kgf/12.5mm)	38	41	45	46	45	31	45	30
ゴム被覆率(%)	45	60	90	75	40	85	5	5

\*1: 本発明例

\*2: 従来の典型的な標準例

\*3: 比較例

【0028】表IIIの例1～5から、本発明に従って、フェノール系化合物、メチレン供与体及び有機酸コバルト塩を含むゴム組成物からなるゴムセメントを用いてスチールコードを浸漬し、その表面に該ゴム組成物の被膜を形成させることによって、スチールコードが埋設させるゴムマトリックスに高価な接着助剤を添加することなく良好な接着が得られることが明らかである。また、たとえゴム浸透性の悪いクロズド構造のスチールコードを用いても、その撚り合わせ中心の空隙にゴムを浸透させ、露出したスチールコード表面をゴムで被覆することができることも明らかである。一方、従来の典型例である例7では、高価な接着助剤（フェノール系化合物、メチレン供与体及び有機酸コバルト塩）を含むゴムマトリックスにスチールコードを埋設するために、良好な初期接着は得られるが、ゴムがスチールコードの撚り合わせ中心に浸透しないので、水等の浸入によりスチールコードが腐食するという問題が発生することがわかる。また比較例である例6から明らかなように、本発明のゴム組成物をゴムセメントとして用いないと、コードの撚り合わせ中心にゴムを充填できても良好な接着は得られな

い。また比較例8から明らかなように高価な接着助剤を含まないゴムマトリックスに本発明のゴムセメントを用いることなくスチールコードを埋設した場合には、接着も低くまた、コードの撚り合せ中心にゴムを充填できないことがわかる。また、本発明の例1～5から明らかなように、ゴムセメントの粘度は10～10000PSがゴムの充填と接着の観点でより好ましい。

## 【0029】実施例2

実施例1の例3（本発明例）のゴムセメントを用いて同様にスチールコードを浸漬した。ここで、所定のダイスを用いて、スチールコード表面へ形成される被膜厚さを調整した。実施例1と同様に接着試験とゴム被覆率を測定した。結果を表IVに示す。尚、被膜厚さは次のように測定した。セメント処理後したスチールコードをゴムに埋設加硫した後、この埋設物を硫黄中で加熱硬化してエポナイト化したのちに、スチールコード断面を露出させて研磨し、顕微鏡にて被膜厚みを測定した。

## 【0030】

## 【表4】

表IV

例	6 <sup>*1</sup>	7 <sup>*1</sup>	8 <sup>*1</sup>	9 <sup>*1</sup>
被覆ゴム組成物	A	A	A	A
被膜厚(μm)	35	50	500	600
接着試験用ゴム組成物	B	B	B	B
初期接着力(kgf/12.5mm)	39	43	46	46
ゴム被覆率(%)	95	95	90	85

\*1: 本発明例

【0031】以上のようにスチールコード表面に形成される被膜厚みは接着の観点で50μm以上がよりこの好ましいことがわかる。一方、500μmを超えても接着性の向上は得られない。

## 【0032】実施例3

表Vに示すゴム組成物をトルエンに溶解し、粘度を300PSに調整したゴムセメントを用いて、スチールコードを浸漬し、ゴム被膜を形成させた。これを用いて、表



IIに示すゴムマトリックスに埋設し接着試験を実施した。尚、接着試験は実施例1と同様の初期接着力の測定以外に、接着試験片を70℃の温水に4週間浸漬後に接着力を測定する耐温水接着試験も実施した。結果を表V

に示す。

【0033】

【表5】

表V				
例 No.	10**	11**	12**	13**
ゴム組成物	C	D	E	F
天然ゴム(RSS#1)	100	100	100	100
HAF カーボンブラック	60	60	60	60
酸化亜鉛	10	10	10	10
老化防止剤(フェニルジメチル系)	1	1	1	1
有機酸コバルト塩*	3	3	3	3
硫黄	6	6	6	6
加硫促進剤**	0.7	0.7	0.7	0.7
メタクレゾール樹脂**	2	2	2	2
ヘキサメチキシルベンゾチオロール樹脂**	4	4	4	4
ベンゾチオロール樹脂の部分縮合物				
ヘキサメチキシルベンゾチオロール樹脂**		4	4	
接着試験用ゴム組成物	B	B	B	B
初期接着力(Kgf/12.5mm)	45	45	46	35
耐温水接着力(Kgf/12.5mm)	36	30	32	29
ゴム被覆率(%)	95	90	95	90

- \* 1 : ナフテン酸コバルト (コバルト含量10%)  
 \* 2 : N, N' - ジシクロヘキシルベンゾチオロールスルフェンアミド  
 \* 3 : スミカノール610(住友化学工業(株)製)  
 \* 4 : ベナコライト樹脂B-18-S (インドスベック社製)  
 \* 5 : スミカノール50T(住友化学工業(株)製 (ヘキサメチキシルベンゾチオロール樹脂の部分縮合物を50%含有))  
 \* 6 : サイレツツ964(アメリカンサイアナミド(株)製)  
 \* 7 : 本発明例  
 \* 8 : 比較例

【0034】以上の結果から明らかなように、比較例を除きいずれも初期接着、ゴム被覆率は良好であるが、耐温水接着は、m-クレゾール樹脂とヘキサメチキシルベンゾチオロール樹脂の部分縮合物及び有機酸コバルト塩を含むゴム組成物をゴムセメントとしてスチールコード表面へ被膜を形成させるのがより好ましいことがわかる。尚、例13(比較例)に示したように有機コバルト塩が添加されていないと、初期接着、耐温水接着ともに明らかに低く、本発明においてゴムセメントとして用いられるゴム組成物に有機酸コバルト塩の存在が必須であることが分かる。

#### 【0035】実施例4

実施例1の本発明例(例No. 3)の被覆スチールコードを表IIのゴムマトリックスに埋設した補強層をベルト層に用いた空気入りラジアルタイヤ(本発明例)と、実施例1の従来の標準例(例No. 7)と同様に何らの被覆を施していないスチールコードを表Iの接着助剤を含むゴム組成物に埋設した補強層をベルト層に用いた空気入りラジアルタイヤ(標準例)を準備し、それらの耐久性を測定した。使用したタイヤサイズは195/60R14とした。試験タイヤは耐久試験を実施する前に、70℃×95RH%の雰囲気下で30日間湿熱老化させた。耐久試験はJIS D4230の高速耐久試験に準拠し、耐久試験を実施し、タイヤが破壊するまでの走行

距離を測定した。走行距離を指数表示した結果を表VIに示す。

【0036】

【表6】

表VI		
	本発明例	標準例
走行距離指数	110	100

【0037】以上のように本発明の空気入りタイヤは従来の標準例に比較して、湿熱老化後の耐久性が向上していることが明らかである。これは、前述の如く、本発明に従えば、特定のゴム組成物からなるゴムセメントを用いてスチールコードの表面に被膜を形成させることにより、スチールコードの燃り合わせ中心部へゴムが十分に充填され、水分のスチールコード燃り合わせ内部への拡散が抑制され、スチールコードの腐食が低減されるとともに、特定のゴム組成物からなる被膜がスチールコード表面に形成されているために、ベルト層を形成するゴムマトリックスとの接着も十分に確保されているためである。一方、従来の標準例はベルト層を形成するゴムとスチールコードとの接着は問題ないものの、スチールコードの燃り合わせ中心にゴムが十分に充填されていないために、水分、スチールコード内へ拡散しスチールの腐食劣化を促進する結果、接着部での接着劣化も誘発し耐久

性を低下せしめたものと考えられる。尚、ここでは空気入りラジアルタイヤのベルト層に本発明を適用した例を示したが、カーカス層に適用した場合にも同様の効果が得られることはいうまでもない。

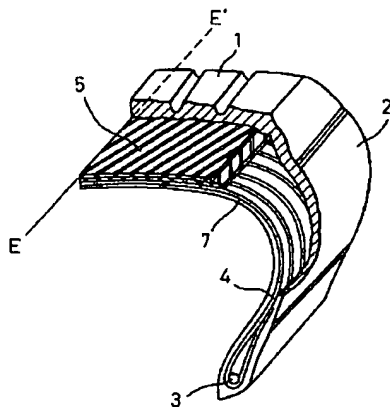
【0038】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明によれば、スチールコードをゴムマトリックスに複数本実質的に平行に埋設した補強層を、ベルト層及び／またはカーカス層に配置した空気入りラジアルタイヤに於いて、フェノール系化合物、メチレン供与体及び有機酸コバルト塩を含むゴム組成物を含むゴムセメントを用いて1本〜複数本のスチールワイヤから構成されるスチールコード表面に該ゴム組成物を被覆されたスチールコードを、ゴムマトリックスに複数本平行に埋設したベルト層及び／又はカーカス層を用いることで、安価でしかも耐久性の実質的に良好な空気入りラジアルタイヤを提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の空気入りラジアルタイヤの一例の斜視

【図1】



- 1…トレッド部
- 2…サイド部
- 3…ビード
- 4…カーカス補強層
- 5…ベルト補強層

断面図である。

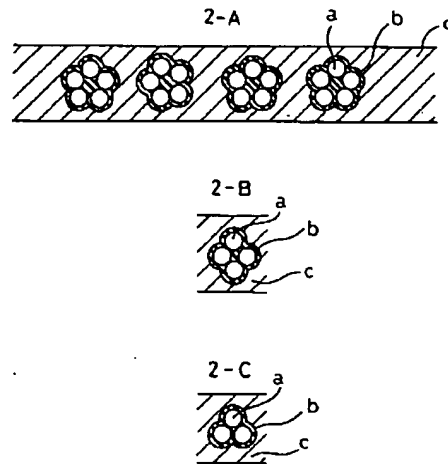
【図2】本発明の一例の空気入りラジアルタイヤのベルト部のいくつかの例（図2-A、2-B及び2-C）の拡大図である。

【図3】従来の典型的な空気入りラジアルタイヤのベルト部のいくつかの例（図3-A、3-B及び3-C）の拡大図である。

【符号の説明】

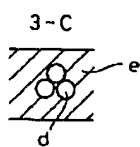
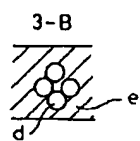
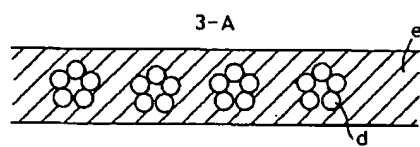
- 1…トレッド部
- 2…サイド部
- 3…ビード
- 4…カーカス補強層
- 5…ベルト補強層
- a…スチールコード
- b…ゴム組成物
- c…ゴムマトリックス
- d…スチールコード
- e…ゴムマトリックス

【図2】



- a…スチールコード
- b…ゴム組成物
- c…ゴムマトリックス

【図3】



d…スチールコード  
e…ゴムマトリックス